

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : <p style="text-align: center;">C11D 3/37, 3/12, 3/06</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/57237 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02679 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. April 1999 (21.04.99) (30) Prioritätsdaten: 198 19 187.1 30. April 1998 (30.04.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). CLARIANT GMBH [DE/DE]; Werk Knapsack, D-50351 Hürth (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SORG, Rainer [DE/DE]; Henri-Dunant-Strasse 18, D-41542 Dormagen (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Leinenweberweg 20, D-40593 Düsseldorf (DE). VOLK, Harald [DE/LU]; Rue du Park 12, L-3939 Mondcerange (LU). MÜLLER-KIRSCHBAUM, Thomas [DE/DE]; Lützowstrasse 75, D-42653 Solingen (DE). KRINGS, Peter [DE/DE]; Wedelstrasse 72, D-47807 Krefeld (DE). BAUER, Harald [DE/DE]; Am Keuschenend 19, D-50170 Kerpen (DE). HOLZ, Josef [DE/DE]; Am Anger 29, D-50374 Erftstadt (DE). SCHIMMEL, Günther [DE/DE];		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: SOLID MACHINE DISHWASHING DETERGENT WITH PHOSPHATE AND CRYSTALLINE LAMELLAR SILICATES (54) Bezeichnung: FESTES MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL MIT PHOSPHAT UND KRISTALLINEN SCHICHTFÖRMIGEN SILIKATEN (57) Abstract <p>The invention relates to machine dishwashing detergents which contain phosphates. The inventive detergents not only preserve glass and decorative features but have an excellent cleaning capacity, even on problem stains such as tea, egg, milk and oat flakes. According to the invention, the detergents contain a further builder in addition to the phosphates, in the form of a powdery to granular additive. Said additive contains the following essential constituents: a crystalline lamellar silicate of the general formula (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ wherein M represents sodium or hydrogen, x is a number from 1.9 to 22 and y represents a number from 0 to 33; and (co)polymeric polycarboxylic acids. Additives of this type can be processed easily in terms of the production technology required.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Phosphathaltige maschinelle Geschirrspülmittel zeigen neben glas- oder dekorschonenden Wirkungen auch hervorragende Reinigungsleistungen selbst an Problemanschmutzungen wie Tee, Ei, Milch und Haferflocken, wenn sie zusätzlich zu den Phosphaten als weiteren Builder ein pulverförmiges bis granulares Additiv enthalten, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält. Derartige Additive lassen sich produktionstechnisch ohne Probleme verarbeiten.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Festes maschinelles Geschirrspülmittel mit Phosphat und kristallinen schichtförmigen Silikaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein maschinelles Geschirrspülmittel, das in fester Form vorliegt und eine Builderkombination aus herkömmlichen Phosphaten und kristallinen schichtförmigen Silikaten enthält. Derartige Mittel weisen trotz ihres Phosphatgehalts einen verbesserten Schutz für empfindliches Spülgut, besonders Gläser und dekoriertes Spülgut bei bekannt guter Reinigungsleistung bzw. sogar teilweise noch verbesserter Reinigungsleistung gegenüber herkömmlichen phosphathaltigen Geschirrspülmitteln auf.

Seitdem Geschirrspülmaschinen in Haushalten eine größere Verbreitung gefunden haben, ist bekannt, daß die hochalkalischen Geschirrspülmittel auf Basis Phosphat/Metasilikat zwar sehr gute Reinigungsleistungen zeigen, sich aber ungünstig hinsichtlich der Korrosion von dekoriertem Spülgut verhalten, d.h. farbige auf Porzellan aufgebrachte Aufglasur- und Inglasurdekore, farbig dekorierte Gläser und Golddekore verlieren mit der Zeit an Farbtintensität und Glanz.

Auch die in den letzten Jahren in den Markt eingeführten niederalkalischen maschinellen Geschirrspülmittel auf Basis Citrat oder Phosphat zeigen die obengenannte Wirkung, wenn auch in geringerem Ausmaß.

Durch Zugabe von größeren Mengen wasserlöslicher amorpher Silikate, insbesondere amorpher Disilikate können diese Nachteile weitgehend behoben werden, gleichzeitig aber treten bereits nach einigen Spülprogrammen mit disilikathaltigen Reinigern irreversible Schäden an Gläsern auf, die sich durch Trübungen und Irisieren (schillernde Farben) bemerkbar machen.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 504 091 (Viking) beschreibt phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel mit sehr guten Reinigungsleistungen an Teeansammlungen. Die Reiniger enthalten etwa 5 bis 15 Gew.-% kristalline schichtförmige Silikate und zusätzlich 10 bis 15 Gew.-% Citronensäure sowie zusätzlich (co-)polymere Polycarboxylate.

Die Gesamtreinigungsleistung derartiger niederalkalischer Geschirrspülmittel ist aber bei Problemanschmutzungen abgesehen von Tee nicht ausreichend. Die Teereinigungsleistung ist zwar durchaus gut, kann aber noch gesteigert werden.

Maschinelle Geschirrspülmittel, welche in der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/16047 (Procter & Gamble) beschrieben werden, zeigen durch den Einsatz von Buildern, in bestimmter Zeit freigesetzter Bleiche und Paraffinöl in Mengen von 0,05 bis 2,5 Gew.-% Verbesserungen des Silberschutzes. Citrathaltige Mittel werden eindeutig bevorzugt. Andere Builder können Aluminosilikate, Phosphate oder auch kristalline Schichtsilikate sein. Kombinationen aus Phosphaten und kristallinen Schichtsilikaten werden nicht nahegelegt bzw. Vorteile durch den Einsatz derartiger Builderkombinationen nicht genannt.

Die internationale Patentanmeldung WO-A-96/12783 (Henkel) schließlich beschreibt phosphatfreie bis phosphatarme maschinelle Geschirrspülmittel mit verbesserter Dekor- und Glasschonung sowie hoher Teereinigungsleistung auf Basis von Citrat-haltigen Rezepturen, welche kristalline schichtförmige Silikate enthalten. Die Gesamtreinigungsleistung ist jedoch auch in diesem Fall verbesserungsfähig.

Die europäische Patentanmeldung offenbart EP-A-0 416 366 (Hoechst) zwar ein maschinelles Geschirrspülmittel, welches 30 Gew.-% Natriumtripolyphosphat, 30 Gew.-% kristallines Natriumschichtsilikat, vorzugsweise als Protonendonator Mineralsäure und/oder Polycarbonsäuren und/oder Hydroxypolycarbonsäuren und/oder Phosphonsäuren und/oder deren saure Salze oder Ester und insgesamt einen relativ niedrigen pH-Wert aufweist. Derartige maschinelle Geschirrspülmittel weisen zwar bereits gute reinigungstechnische Leistungen auf.

Mittel, welche als einen Builderrohstoff kristalline schichtförmige Silikate enthalten, besitzen allerdings auch den Nachteil, daß wegen der geringen Lösegeschwindigkeit des kristallinen schichtförmigen Silikats Kalkablagerungen auf Glas und Geschirr entstehen können. Außerdem ist der Rohstoff sehr feinteilig und mit hohen Staubanteilen behaftet, was sowohl in der Pulver- und Granulatherstellung als auch in der Herstellung von maschinellen Geschirrspülmitteltabletten zu produktionstechnischen Problemen führen kann.

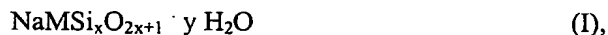
Es gab bisher noch keine befriedigende Lösung des Problems, eine dekor- und glasschonende Reinigung in Kombination mit einer durch den Verbraucher geforderten hohen Reinigungsleistung an Problemanschmutzungen wie Tee, Milch/Milchprodukten, Ei/Eiweiß-

Produkten etc. sowie eine produktionstechnisch sichere und nicht mit Problemen behaftete Herstellung zu gewährleisten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand demnach darin, ein maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, das die obengenannten Nachteile nicht aufweist, d.h., das auch nach mehrfacher Verwendung keine Schädigungen an Glas verursacht, gleichzeitig gute Teereinigungsleistungen, aber auch hervorragende Gesamtreinigungsleistungen aufweist und sowohl in der Pulver- und Granulatherstellung als auch in der Tablettenherstellung ohne produktionstechnische Probleme hergestellt werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch phosphathaltige maschinelle Geschirrspülmittel gelöst werden kann, wenn diese zusätzlich zu den Phosphaten kristalline schichtförmige Silikate in einer bestimmten aufbereiteten Form enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein festes maschinelles Geschirrspülmittel, welches herkömmliche Phosphate sowie weitere übliche Inhaltsstoffe enthält, wobei das Mittel zusätzlich zu den Phosphaten als weiteren Builder ein pulverförmiges bis granulares Additiv aufweist, das als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält.

Zu den herkömmlichen als Builder in maschinellen Geschirrspülmitteln einsetzbaren Phosphaten gehören insbesondere Alkaliphosphate und polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtripolyphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere von 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natriumhexametaphosphat und die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Besonders bevorzugt sind die Salze des Tripolyphosphats. Ihre Mengen liegen, bezogen auf die gesamte Rezeptur und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, vorzugs-

weise im Bereich von oberhalb 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% und insbesondere von 35 bis 60 Gew.-%.

Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z.B. Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Makatit).

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind Mittel, die kristalline Schichtsilikate der Formel (I) enthalten, in denen x für 2 steht. Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 ($\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 ($t\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Einen Überblick über kristalline Schichtsilikate geben z.B. die im "Hoechst High Chem Magazin 14/1993" auf den Seiten 33 - 38 und in "Seifen-Öle-Fette-Wachse, 116 Jahrgang, Nr. 20/1990" auf den Seiten 805 - 808 veröffentlichten Artikel. Erfindungsgemäß wird wenigstens ein Teil der kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (I) über das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingebracht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (I) ausschließlich über das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv in die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingebracht. Vorteilhafterweise enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel das kristalline schichtförmige Silikat der Formel (I), eingebracht über das Builder-Additiv, in Mengen von 2 bis maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 4 bis 20 Gew.-%.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer (co-)polymeren Polycarbonsäure ein nicht oder nur teilweise neutralisiertes Homopolymer oder Copolymer verstanden. Hierzu gehören die Homopolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bzw. deren Copolymere mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinyllessigsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Meth(-allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphorgruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphorsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure und deren Salze sowie Hydroxyethyl(meth)acrylatsulfate, Allylalkoholsulfate und Allylalkoholphosphate. Derartige Polymere werden beispielsweise in den deut-

schen Patentanmeldungen DE-A-23 57 036, DE-A-44 39 978 und den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 075 820 oder EP-A-0 451 508 beschrieben.

Bevorzugte (Co-)Polymere weisen eine mittlere Molmasse von 1000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise von 2000 bis 75000 g/mol und insbesondere von 2000 bis 35000 g/mol auf. Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen liegt vorteilhafterweise bei 0 bis 90 %, vorzugsweise bei 10 bis 80% und insbesondere bei 30 bis 70 %.

Zu den geeigneten Polymeren zählen vor allem auch Homopolymere der Acrylsäure und Copolymere der (Meth-)Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid.

Weitere geeignete Copolymere leiten sich von Terpolymeren ab, die sich durch Polymerisation von 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. deren Salzen, 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw. deren Salzen, 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigten Monomeren, welche nach der Verseifung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen, und 0 bis 10 Gew.-% weiteren, radikalisch copolymerisierbaren Monomeren erhalten lassen. Für die erfindungsgemäße Anwendung wird eine Verseifung der einfach ungesättigten Monomere, welche nach der Verseifung eine Hydroxylgruppe an der Polymerkette freisetzen, im sauren Milieu bevorzugt. Produkte der vorstehend genannten Art sind in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-43 00 772 und DE-A-195 16 957 bzw. in der WO-A-94/15978 beschrieben.

Ebenfalls geeignet sind Pfropfpolymerisate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE-A-40 03 172 und DE-A-44 15 623 beschrieben werden. Die in der europäischen Patentanmeldung offenbarten Pfropfpolymerisate mit Proteinen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, insbesondere mit modifizierten Proteinen, sind ebenfalls gut geeignet.

Aus der Gruppe der Pfropfcopolymerisate werden bevorzugt Copolymerisate aus Zucker und anderen Polyhydroxyverbindungen und einer Monomermischung der folgenden Zusammensetzung eingesetzt: 45 bis 96 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäure oder Mischungen von C₃- bis C₁₀-Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen, 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte Schwefelsäureester, Vinylphosphonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen sowie 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit

2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylenisch ungesättigter Verbindung modifiziert sind. Solche Verbindungen werden in der DE-A-42 21 381 und in der DE-A-43 43 993 beschrieben.

Weitere geeignete Polymere sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Derivate in nicht oder nur teilneutralisierter Form. Üblicherweise fallen die Polyasparaginsäuren in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze an. Man kann sich hieraus die nicht oder nur teilweise neutralisierten Produkte durch Zugabe entsprechender Mengen organischer oder anorganischer Säuren und gegebenenfalls Abtrennung der entstehenden Salze gewinnen.

Solche Produkte lassen sich auch durch die thermische Umsetzung von Maleinsäure und Ammoniak oder durch die Kondensation von Asparaginsäure und die anschließende Hydrolyse des entstandenen Polysuccinimids erhalten. Die Herstellung derartiger Produkte wird beispielsweise in der DE-A-36 26 672, DE-A-43 07 114, DE-A-44 27 287, EP-A-0 612 784, EP-A-0 644 257 und der WO-A-92/14753 beschrieben.

Besonders geeignet sind auch Pfropfpolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids anfallen. Hierbei kann auf die sonst notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilneutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyaspartat wird üblicherweise so gewählt, daß der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat eingebauten Carboxylgruppen 80%, vorzugsweise 60% nicht überschreitet. Produkte der genannten Art werden in der internationalen Patentanmeldung WO-A-94/01486 näher beschrieben.

Die Mengen, in welchen die nicht oder nur teilweise neutralisierten (co-)polymeren Polycarboxylate in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sind, werden bedingt durch den Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive und deren Gehalt an diesen Polymeren.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv enthält das kristalline schichtförmige Silikat der Formel (I) und die (co-)polymere Polycarbonsäure vorzugsweise in Gewichtsverhältnissen von (40 bis 1) : 1, insbesondere von (20 bis 2) : 1, wobei Verhältnisse von 7:1 bis etwa 3:1, jeweils bezogen auf die wasserfrei berechneten Aktivsubstanzen, besonders vorteilhaft sein können. Der Wassergehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive liegt vorzugsweise bei 4 bis 20 Gew.-%, wobei der obere sinnvolle Wert

für den Wassergehalt davon abhängig gemacht wird, daß das Builder-Additiv auch nach Lagerung bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 40 °C noch stabil und rieselfähig sein soll und nicht verklumpen soll. Es hat sich gezeigt, daß der untere Wert für den Wassergehalt das Löseverhalten des Builder-Additivs beeinflusst. Aus Gründen der höheren Lösegeschwindigkeit des Builder-Additivs sind deshalb Additive bevorzugt, welche 5 bis 15 Gew.-% Wasser und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% Wasser aufweisen. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt bei einer Temperatur von 140 °C und einer Dauer von 4 Stunden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive kann durch einfaches Inkontaktbringen des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel (I) mit einer wäßrigen Lösung, vorzugsweise einer konzentrierten wäßrigen Lösung der (co-)polymeren Polycarbonsäure und gegebenenfalls anschließendes Trocknen auf den gewünschten Wassergehalt erfolgen. Übliche Misch- und Granuliertrocknungsapparate, wie der Pflugscharmischer der Firma Lödige oder ein Schugi-Mischer oder ein Eirich-Mischer oder ein Lödige Recycler CB 30 sowie andere dem Fachmann bekannte Apparate, welche insbesondere das Aufdüsen einer Flüssigkeit auf einen Feststoff erlauben, sind ebenso geeignet wie Wirbelschichtapparate. Die Polymerlösung dient dabei als Agglomerationshilfsmittel. Es wird davon ausgegangen, daß bei der Umsetzung des kristallinen schichtförmigen Natriumsilikats der Formel (I) mit dem sauren Polymer insbesondere bei pH-Werten der eingesetzten Polymerlösung von kleiner als 4 ein Teil der Natriumionen des Silikats gegen Protonen ausgetauscht wird. Das Silikatgerüst mit seiner Schichtstruktur und der überwiegende Teil der Natriumionen bleiben jedoch unverändert. Dies führt dazu, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additive nur eine leicht verringerte Ausgangsalkalität, aber eine deutlich geringere Restalkalität gegenüber dem reinen kristallinen schichtförmigen Silikat der Formel (I) aufweisen. Die Restalkalität kann dabei durch den Gehalt der Additive an Polymersäure entsprechend eingestellt werden. Das Builder-Additiv kann daher in den maschinellen Geschirrspülmitteln als Puffersubstanz eingesetzt werden.

Die Builder-Additive können hohe Mengen an (co-)polymerer Polycarbonsäure enthalten, wobei Mengen zwischen 2 und 40 Gew.-% bevorzugt und Mengen zwischen 5 und 30 Gew.-% besonders bevorzugt und Mengen zwischen 10 und 25 Gew.-% ganz besonders bevorzugt sind. Der Gehalt der Builder-Additive an den kristallinen schichtförmigen Silikaten der Formel (I) beträgt vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 65 bis 85 Gew.-%. Das Calciumbindevermögen der Additive liegt vorzugsweise oberhalb von 185 mg CaCO₃/g. Der pH-Wert einer 0,1 Gew.-%igen wäßrigen Lösung liegt bei 20 °C vorzugsweise oberhalb von 10, aber unter-

halb von 12. Das Schüttgewicht der erfindungsgemäß eingesetzten Additive variiert je nach der Art seiner Herstellung und liegt üblicherweise im Bereich von oberhalb 400 bis etwa 700 g/l. Während reines kristallines schichtförmiges Silikat der Formel (I) wie SKS6® üblicherweise sehr feinteilig anfällt und auch hohe Mengen an Staubanteilen aufweist, ist das erfindungsgemäß eingesetzte Builder-Additiv ein grobkörnigeres Pulver bis Agglomerat/Granulat, welches feinteiliger ist, wenn es in der Wirbelschicht hergestellt wurde, und grobkörniger, wenn es beispielsweise in einem Hochgeschwindigkeitsmischer hergestellt wurde. Grobkörnigere Additive weisen beispielsweise eine mittlere Teilchengröße (d50) von etwa 450 bis 900 µm auf, während feinteiligere Additive eine mittlere Teilchengröße (d50) zwischen etwa 280 und 330 µm aufweisen. Aber selbst bei den feinteiligen Additiven ist der Staubanteil wesentlich geringer als bei den handelsüblichen reinen kristallinen schichtförmigen Silikaten der Formel (I), insbesondere als bei SKS6®.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel an diesen Builder-Additiven ist in einem weiten Rahmen variierbar und hängt sowohl von dem Gehalt der Geschirrspülmittelrezeptur an kristallinen schichtförmigen Silikaten der Formel (I) als auch von dem Gehalt des ausgewählten Builder-Additivs an diesem kristallinen schichtförmigen Silikat ab. Übliche Gehalte der phosphathaltigen maschinellen Geschirrspülmittel an diesen Builder-Additiven liegen bei ungefähr 2 bis 40 Gew.-%, wobei Gehalte von 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-% bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel, die als Granulate, pulver- oder tablettenförmige Feststoffe oder als sonstige feste Formkörper vorliegen können, können außer den erfindungsgemäß eingesetzten im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere weitere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder insbesondere anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und/oder weitere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten. In Tabletten oder anderen Formkörpern können auch herkömmliche Sprengmittel in üblichen Mengen eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den Phosphaten und den Builder-Additiven können die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel noch ein oder mehrere weitere Buildersubstanzen aus der Gruppe der Carbonate, Hydrogencarbonate, amorphen Silikate, kristallinen schichtförmigen Silikate, welche nicht über das Additiv eingebracht wurden, sowie der polyfunktionalen Carbonsäuren bzw. deren Salze, insbesondere Citronensäure bzw. Citrat, enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel jedoch keine kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel (I), welche nicht über das Builder-Additiv in die Rezeptur eingebracht wurden. Auch können die Mittel zusätzlich weitere (co-)polymere Polycarboxylate der herkömmlichen Art enthalten, die ebenfalls wasserlöslich sind und die insbesondere unter Hartwasserbedingungen als Co-BUILDER dienen können. In Betracht kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser polymeren Säuren. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Weitere handelsübliche und einsetzbare Polymere sind beispielsweise POC QUAL AS 2507® (Degussa), Norasole® wie Norasol LMW 45N®, Norasol SP 02N® oder Norasol 470 N® (Rohm&Haas) oder Alcosperse 175 N® (Alco). Zu den als Co-BUILDER brauchbaren Polymeren nativen Ursprungs gehören beispielsweise oxidierte Stärke, wie zum Beispiel aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/05762 bekannt, und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure. Weitere mögliche Builderkomponenten sind natürlich vorkommende Hydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, α -Hydroxypropionsäure und Gluconsäure. Zu den bevorzugten organischen Builderkomponenten gehören die Salze der Citronensäure, insbesondere Natriumcitrat. Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat und vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden. In Abhängigkeit vom letztlich in den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellten pH-Wert können auch die zu den genannten Co-BUILDER-Salzen korrespondierenden Säuren vorliegen. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel nicht mehr als 2 Gew.-% dieser zusätzlich und nicht über das Builder-Additiv eingesetzten (co-) polymeren Polycarboxylate; insbesondere sind die Mittel sogar frei von derartigen zusätzlich und nicht über das Builder-Additiv eingebrachten (co-) polymeren Polycarboxylate.

Carbonate und Hydrogencarbonate zählen zu den üblicherweise eingesetzten Alkaliträgern. Die erfindungsgemäßen Mittel können deren Natrium- und/oder Kaliumsalze beispielsweise in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Aufgrund der möglichen bereits oben geschilderten negativen Einflüsse amorpher Silikate und insbesondere amorpher Natriumsilikate mit einem Gewichtverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1,8 bis 1:3,3, insbesondere bis 1:2,5, sind diese Alkaliträger vorzugsweise in Mengen von weniger als 4 Gew.-%, insbesondere von weniger als 2 Gew.-% in den maschinellen

Geschirrspülmitteln enthalten, wobei besonders bevorzugte Mittel vorteilhafterweise frei von amorphen Silikaten, auch frei von Metasilikaten sind.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Wasch- beziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

Typische Sauerstoffbleichmittel sind aber auch die organischen Persäuren. Zu den bevorzugt verwendeten organischen Persäuren, zählt vor allem die ausgezeichnet wirksame Phthalimidoperoxyacpronsäure, aber auch alle anderen bekannten Persäuren sind prinzipiell verwendbar.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder

Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung EP 0 525 239 beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28102, WO 94/28103, WO 95/00626, WO 95/14759 und WO 95/17498 bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 769 bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 16 770 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 95/14075 beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften EP 0 446 982 und EP 0 453 003 bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 29 905 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 267 bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 195 36 082 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 196 05 688 beschriebenen Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 20 411 bekannten Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Cobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 272 030 beschriebenen Cobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 693 550 bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift EP 0 392 592 bekannten Mangan-, Eisen-, Cobalt- und Kupfer-Komplexe, die aus den in-

ternationalen Patentanmeldungen WO 96/23859, WO 96/23860 und WO 96/23861 bekannten Cobalt-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift EP 0 443 651 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 458 397, EP 0 458 398, EP 0 549 271, EP 0 549 272, EP 0 544 490 und EP 0 544 519 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 103 und der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775 bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt. Eine bleichverstärkende Wirkstoffkombination, welche durch inniges Vermischen eines wasserlöslichen Salzes eines zweiwertigen Übergangsmetall, ausgewählt aus Cobalt, Eisen, Kupfer und Ruthenium sowie deren Mischungen, eines wasserlöslichen Ammoniumsalzes und gegebenenfalls eines Oxidationsmittels auf Persauerstoffbasis sowie inerten Trägermaterials erhältlich ist, wird beispielsweise in der älteren deutschen Patentanmeldung P 197 09 284.5 beschrieben.

Obwohl chlorhaltige Bleichmittel prinzipiell in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können und die Erfindung auch chlorhaltige Formulierungen umfaßt, werden doch vorzugsweise ausschließlich chlorfreie Bleichmittel eingesetzt.

Erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel können als Inhaltsstoff zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik, wie z. B. in der DE 43 25 922, der DE 41 28 672 oder der DE 43 38 724 beschrieben. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Es können gemäß der obigen Schriften besonders sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der

Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden. Diese Silberschutzmittel können üblicherweise in Mengen von bis zu etwa 5 Gew.-% vorliegen.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Oxidasen und Peroxidasen, Glucanasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® und/oder Purafect® OxP, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® und/oder Lipozym®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudocaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Auch diese gegebenenfalls zusätzlich verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in der europäischen Patentschrift EP 0 564 476 oder in der internationalen Patentanmeldungen WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350, bekannt, eingesetzt werden. Zu den bevorzugt in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Proteasen gehören die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 91/02792, WO 92/21760 und WO 95/23221 bekannten Enzyme.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch Tenside, insbesondere schwach schäumende nichtionische Tenside, gegebenenfalls in Abmischung mit anionischen und/oder zwitterionischen Tensiden, zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Ansammlungen, als Netzmittel und gegebenenfalls im Rahmen der Herstellung der Reinigungsmittel als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge kann bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%. Üblicherweise werden insbesondere in Reinigungsmitteln für den Einsatz in maschinellen Geschirrspülverfahren extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykopolypropylenglykolether mit jeweils bei zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten

im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykoether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykalmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven C_8 - C_{14} -Alkylpolyglucoside mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1 bis 4 (z. B. APG[®] 225 und APG[®] 500 der Firma Henkel) und/oder C_{12} - C_{14} -Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül. Ebenfalls geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide wie zum Beispiel Alkyl-N-Methyl-Glucamide, in denen der Alkylteil bevorzugt aus einem Fettalkohol mit der C-Kettenlänge C_6 - C_{14} stammt. Es ist teilweise vorteilhaft, wenn die beschriebenen Tenside als Gemische eingesetzt werden, zum Beispiel die Kombination Alkylpolyglykosid mit Fettalkoholalkoxylaten oder Glucamid mit Alkylpolyglykosiden. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der EP-A-0 300 305 beschrieben sind. Es zeigte sich, daß diese Hydroxymischether-Tenside einen ausgezeichneten Klarspüleffekt zeigen. Dies gilt besonders bevorzugt für Mischungen mit anderen nichtionischen Tensiden, wie Fettalkoholalkoxylaten, beispielsweise Dehypon LS 54[®], und auch in Gemischen mit Dehydrol LS 4[®], aber auch für Mischungen aus Hydroxymischether und APG[®] oder für Mischungen aus Fettalkoholethoxylaten, Hydroxymischethern und Alkylpolyglykosid. Neben dem klarspülenden Effekt tragen diese Tensidmischungen auch dazu bei, daß die Spannungsrißkorrosion an Kunststoff entscheidend verringert wird.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxyierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie α -Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Sofern die Reinigungsmittel, zum Beispiel bei Anwesenheit von Aniontensiden, bei der Anwendung zu stark schäumen, können ihnen noch bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise etwa

0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% einer schaumdrückenden Verbindung, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffine, Paraffin-Alkohol-Kombinationen, hydrophobierter Kieselsäure, der Bisfettsäureamide, und sonstiger weiterer bekannter im Handel erhältliche Entschäumer zugesetzt werden. Weitere fakultative Inhaltsstoffe in den erfindungsgemäßen Mitteln sind zum Beispiel Parfümöle.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel liegen in fester Form vor. Sie können dabei pulverförmig bis granular sein oder auch als Formkörper, insbesondere als Tablette, ausgestaltet sein. Sie können auf herkömmliche Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren, Kompaktieren wie Walzenkompaktieren, Tablettieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Teilweise können die Inhaltsstoffe auch in vorcompoundierter Form zur Herstellung der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel eingesetzt werden.

Die Tabletten können einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen, wie sie bereits im Handel erhältlich sind. Das Builder-Additiv kann in mehrschichtigen Tabletten entweder nur in einer Schicht vorhanden sein, aber auch über mehrere bis alle Schichten verteilt vorliegen.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in Tablettenform geht man vorzugsweise derart vor, daß man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht - in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Preßkräften im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpreßt. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpreßt wird. Dies wird vorzugsweise bei Preßkräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 15 g bis 40 g, insbesondere von 20 g bis 30 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet. Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig / quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung in die Geschirrspülmaschine eingebracht werden,

ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen zur Zeit eine Grundfläche von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

Die Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit hohen Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1200 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponenten mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Mittel erfolgt entweder von Hand oder – wie oben bereits angedeutet - mittels geeigneter Dosiervorrichtungen. Die Anwendungskonzentrationen im Hauptreinigungsgang betragen, unabhängig davon, ob ein Vorspülgang stattgefunden hat oder nicht – vorzugsweise etwa 2 bis 8 g/l, vorzugsweise 2 bis 5 g/l.

Das Spülprogramm wird im allgemeinen durch einen auf den Reinigungsgang folgenden Zwischenspülgang mit klarem Wasser und einen Klarspülgang gegebenenfalls mit einem gebräuchlichen Klarspülmittel ergänzt und beendet. Nach dem Trocknen erhält man ein völlig sauberes, von Tee- und anderen Anschmutzungsresten befreites und in hygienischer Hinsicht einwandfreies Geschirr. Auch nach sehr vielen Spülgängen sind die Vorteile durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel wie verbesserter Glasschutz oder Dekorschutz signifikant erkennbar.

Die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel zeigen jedoch nicht nur eine sehr gute Reinigungsleistung an Teeanschmutzungen; es werden auch gegenüber maschinellen Geschirrspülmitteln mit vergleichbaren Zusammensetzungen, welche Phosphate und kristalline schichtförmige Silikate der Formel (I) enthalten, letztere aber als Pulver und nicht in Form des erfindungsgemäß eingesetzten Builder-Additivs, signifikante Verbesserungen in der Entfernung von eiweißhaltigen Anschmutzungen und Anschmutzungen, welche durch Milchprodukte hervorgerufen werden, erzielt. Die produktionstechnische Herstellung der erfindungsgemäßen Pulver, Granulate oder Tabletten verlief im Gegensatz zu Formulierungen, welche feinteiliges kristallines schichtförmiges Silikat enthielten, problemlos.

BeispieleBeispiel 1

Es wurden 25 g-Tabletten der in Tabelle 1 folgenden Zusammensetzungen gepreßt, wobei TE1 die erfindungsgemäße Tablette und TV1 das direkte Vergleichsprodukt ist.

Tabelle 1: Zusammensetzungen von TE1 und TV1 (Angaben jeweils in Gew.-%)

	TE1	TV1
Tripolyphosphat (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz)	51,0	51,0
amorphes Natriumdisilikat (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz)	---	4,5
Natriumsalz des Copolymeren der Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid (Sokalan CP5®)	---	2,1
Builder-Additiv, bestehend aus 71 Gew.-% SKS 6® 20 Gew.-% Terpolymer 9 Gew.-% Wasser	6,0	---
Natriumcarbonat	17,0	16,5
Natriumperboratmonohydrat	9,0	9,0
Bleichaktivator TAED	2,1	2,1
Phosphonat	0,9	0,8
Dehypon LS 54® Dehypon LT 104®	1,5 0,5	1,5 0,5
Enzym	3,8	3,7
Parfüm, Farbstoff, Tablettierhilfsmittel, Silberschutzmittel und Wasser	Rest	Rest

Dehypon LS 54[®] und Dehypon LT 104[®] sind zwei schaumarme Fettalkoholalkoxylate der Firma Henkel.

Das im Builder-Additiv enthaltene Terpolymer wurde gemäß der Offenbarung der WO-A-94/15978 aus 80 Gew.-% Acrylsäure und Maleinsäure im Gewichtsverhältnis 7:3 sowie aus 20 Gew.-% Vinylacetat hergestellt und anschließend im sauren Milieu verseift. Das Terpolymer wurde bei der Firma Stockhausen käuflich erworben.

Die Auswirkungen der Tabletten TE1 und TV1 auf empfindliches Spülgut wurde in einer Geschirrspülmaschine Miele G 570 bzw. G 575, die auf kontinuierlichen Betrieb umgerüstet waren, (Baujahr 1993) im Programm Universal 65 °C bei Dosierungen von jeweils einer Geschirrspülmitteltablette und 50 g einer Anschmutzungsmischung aus Fetten, Eiweiß, Stärke, Milch, farbgebenden Stoffen und Konservierungsmittel in 5,0 l Wasser mit einer Härte von 0 bis 1 °d im Reinigungsgang nach 100 bzw. 150 Spülzyklen an je 3 Kalnatrongläsern, Kalikristallgläsern und Bleikristallgläsern auf Trübung (T) bzw. Irisieren (I) getestet. Die Benotung erfolgte visuell durch in der Abmusterung von Spülgut bezüglich Spülgutschäden geschulte Mitarbeiter. Dabei wurden die in Tabellen 2a und 2b angegebenen Noten ermittelt, wobei das jeweils sichtbar schlechteste Glas seiner Kategorie benotet wurde. Die Noten bedeuten:

- 0 : unverändert
- 1 : leichte Veränderungen, noch akzeptabel
- 2 : mittlere Veränderung, noch akzeptabel
- 3 : starke Veränderung, nicht mehr akzeptabel
- 4 : sehr starke Veränderung, nicht mehr akzeptabel.

Tabelle 2a: Werte für TE1 und TV1 nach 100 Spülzyklen

Material	TE1		TV1	
Kalknatronglas	T 1-2	I 0	T 2-3	I 0
Kalikristallglas	T 1	I 0	T 3	I 2
Bleikristallglas	T 0	I 0	T 0	I 3

Tabelle 2b: Werte für TE1 und TV1 nach 150 Spülzyklen

Material	TE1		TV1	
Kalknatronglas	T 1-2	I 0	T 2	I 0
Kalikristallglas	T 1	I 0	T 3-4	I 1
Bleikristallglas	T 0	I 0	T 0	I 3

Den Tabellen 2a und 2b sind ganz deutlich die Vorteile der erfindungsgemäßen Tablette TE1 gegenüber der Vergleichstablette TV1 zu entnehmen.

Beispiel 2

Es wurden Pulver der in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzungen auf übliche Weise hergestellt, wobei PE1 bis PE3 die erfindungsgemäßen Mittel und PV1 das Vergleichsmittel waren. Die Pulver wurden auf Materialschonung und Belagsbildung getestet. Die Auswirkungen der Pulver PE1 bis PE3 und PV1 auf empfindliches Spülgut wurden wie in Beispiel 1 bei einer 25-g-Dosierung auf 5 l Wasser nach 100 (PE1 bis PE3 und PV1) und 300 Spülzyklen (nur PE1 und PE2, verglichen mit PV1 nach 100 Spülzyklen) getestet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4a und 4b wiedergegeben.

Tabelle 3: Zusammensetzungen von PE1 bis PE3 und PV1 (Angaben in Gew.-%)

	PV1	PE1	PE2	PE3
Vorgemisch aus: Makrophos [®] (Tripolyphosphat) (75,83 Gew.-%) Natriumcarbonat (21,41 Gew.-%) Dehypon LS 54 [®] (2,07 Gew.-%) Dehypon LT 104 [®] (0,69 Gew.-%)	72,53	71,9	72,8	---
Makrophos [®]	---	---	---	51,8
Dehypon LS 54 [®] Dehypon LT 104 [®]	---	---	---	1,5 0,5
amorphes Natriumdisilikat (bezo- gen auf wasserfreie Aktivsub- stanz)	4,0	---	---	---
Builder-Additiv, bestehend aus 71 Gew.-% SKS 6 [®] 20 Gew.-% Terpolymer 9 Gew.-% Wasser	---	5,63	11,5	28,2
Natriumperboratmonohydrat (Kompaktat) mit Soda im Ver- hältnis 9:1	10,0	10,0	10,0	10,0
Bleichaktivator TAED	2,1	2,1	2,1	2,1
Enzyme	3,4	3,4	3,4	3,4
Natriumcarbonat	5,75	5,75	---	1,8
Parfüm, Farbstoff, Silberschutz- mittel, Wasser	Rest	Rest	Rest (kein Sil- berschutz- mittel)	Rest

Tabelle 4a: Werte für PE1 bis PE3 und PV1 nach 100 Spülzyklen

Material	PV1		PE1		PE2		PE3	
Kalknatronglas	T 3	I 0	T 0	I 0	T 1	I 0	T 3	I 0
Kalikristallglas	T 3	I 0	T 0	I 0	T 1	I 0	T 3	I 0
Bleikristallglas	unverändert		unverändert		unverändert		unverändert	

Tabelle 4b: Werte für PE1 bis PE2 nach 300 Spülzyklen (PV1 zum Vergleich nach 100 Spülzyklen)

Material	PV1		PE1		PE2	
Kalknatronglas	T 3	I 0	T 1	I 0	T 1	I 0
Kalikristallglas	T 3	I 0	T 1	I 0	T 1	I 0
Bleikristallglas	unverändert		unverändert		unverändert	

Den Tabellen 4a und 4b sind deutlich die Vorteile der erfindungsgemäßen Rezepturen PE1 und PE2 gegenüber PV1 zu entnehmen. Selbst bei einem hohen Gehalt an dem Builder-Additiv von 28,2 Gew.-% in PE3, entsprechend einem Aktivsubstanzegehalt an kristallinem schichtförmigen Disilikat von 20 Gew.-%, werden ähnliche Werte wie für PV1 mit 4 Gew.-% amorphem Natriumdisilikat erhalten. Wie die Tabelle 5 zeigt, wies aber auch PE3 deutliche Vorteile gegenüber PV1 auf, wenn der Farbverlust an dekorierten Glastellern gemessen wurde. Hierzu wurden neben den obengenannten Gläsern auch rotdekorierte Glasteller der Marke „Arcopol“, Dekor „Bande rouge“ unter denselben Reinigungsbedingungen getestet. Der Farbverlust FV wurde nach 50 bzw. 150 Spülzyklen ermittelt. Die vergebenen Noten besitzen dieselbe Bedeutung wie oben angegeben.

Tabelle 5: Farbverlust an dekorierten Glastellern

Spülzyklen	PV1	PE1	PE2	PE3
50	FV 2	FV 2	FV 2	FV 0
150	FV 4	FV 4	FV 4	FV 1

Beispiel 3

Es wurden die Reinigungsleistungen eines erfindungsgemäßen Mittels PE4 gegenüber einem Vergleichsmittel PV2, welches SKS6[®] als Pulver und nicht erfindungsgemäß als Builder-Additiv enthielt, getestet (siehe auch Tabelle 6). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Zusammensetzungen von PE4 und PV2 (Angaben in Gew.-%)

	PE4	PV2
Tripolyphosphat (Thermphos [®] 1018)	40,0	48,0
SKS 6 [®]	---	20,0
Builder-Additiv (wie oben)	15,5	---
Natriumcarbonat	27,5	15,0
Natriumperborat	10,0	10,0
TAED	2,0	2,0
Genapol 2909D [®] (Niotensid)	2,0	2,0
Protease	2,0	2,0
Amylase	1,0	1,0

Genapol ist ein schaumarmes Fettalkoholalkoxylat der Firma Clariant

Tabelle 7: Reinigungsvermögen von PE4 im Vergleich zu PV2 (Angaben in %)

Anschmutzungsart	PE4	PV2
Haferflocken	88,0	80,0
Ei	100	98,5
Hackfleisch, intensiv	100	100
Spinat	100	100
Tee	100	100
Milch	81,0	67,0

Die Vergleichsrezeptur PV2 wies gegenüber phosphatfreien Rezepturen deutliche Vorteile insbesondere an Hackfleisch, Spinat und Tee auf. Die erfindungsgemäße Rezeptur verbesserte diese Leistungen zusätzlich an Ei und eiweißhaltigen Anschmutzungen sowie ganz deutlich an Milch und Anschmutzungen von Milchprodukten und Haferflocken.

Patentansprüche

1. Festes maschinelles Geschirrspülmittel, enthaltend herkömmliche Phosphate sowie weitere übliche Inhaltsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu den Phosphaten als weiterer Builder ein pulverförmiges bis granulares Additiv enthalten ist, welches als wesentliche Bestandteile ein kristallines schichtförmiges Silikat der allgemeinen Formel (I)



worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22 ist und y für eine Zahl von 0 bis 33 steht, und (co-)polymere Polycarbonsäure enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es das kristalline schichtförmige Silikat der Formel (I), eingebracht über das Builder-Additiv, in Mengen von 2 bis maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 25 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 4 bis 20 Gew.-% enthält.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Phosphate, insbesondere Salze des Tripolyphosphats, in Mengen, bezogen auf die gesamte Rezeptur und berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, im Bereich von oberhalb 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% und insbesondere von 35 bis 60 Gew.-% enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere weitere Buildersubstanzen aus der Gruppe der Carbonate, Hydrogencarbonate, amorphen Silikate, kristallinen schichtförmigen Silikate, welche nicht über das Additiv eingebracht wurden, polyfunktionellen Carbonsäuren bzw. deren Salze enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es amorphe Silikate, insbesondere amorphe Natriumsilikate mit einem Gewichtverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1,8 bis 1:3,3 in Mengen von weniger als 4 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 2 Gew.-% enthält, wobei insbesondere Mittel bevorzugt sind, welche frei von amorphen Silikaten sind.

bis 4, C₁₂-C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3 bis 8 Ethylenoxideinheiten im Molekül, Glucamide und/oder Hydroxymischether enthält.

14. Mittel nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß es Mischungen aus Fettalkoholalkoxylaten und Hydroxymischethern oder aus Alkylpolyglykosid und Hydroxymischethern oder aus Fettalkoholethoxylaten, Hydroxymischethern und Alkylpolyglykosid enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 99/02679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D3/37 C11D3/12 C11D3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 283 885 A (HENKEL KGAA) 28 September 1988 (1988-09-28) page 2, line 1 - line 6; example 5; tables 1,2	1,4,7
P,A	EP 0 849 355 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;CLARIANT GMBH (DE)) 24 June 1998 (1998-06-24) page 8, line 32 - line 37; claims 1-6,21,22; example 9; table 4 page 2, line 46 - line 48	1-14
A	EP 0 416 366 A (HOECHST AG) 13 March 1991 (1991-03-13) cited in the application E-G, compounds on pages 3 and 4 tables 1,2	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 1999

Date of mailing of the international search report

19/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/02679

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0283885 A	28-09-1988	DE 3709488 A	06-10-1988
		AT 76095 T	15-05-1992
		DE 3870953 A	17-06-1992
		US 4834902 A	30-05-1989
EP 0849355 A	24-06-1998	DE 19719888 A	25-06-1998
		CN 1186110 A	01-07-1998
		CZ 9704146 A	15-07-1998
		HU 9702513 A	28-06-1999
		JP 10251686 A	22-09-1998
		NO 975974 A	22-06-1998
		PL 323895 A	22-06-1998
EP 0416366 A	13-03-1991	DE 3929896 A	14-03-1991
		AT 130027 T	15-11-1995
		CA 2023240 A	09-03-1991
		DE 59009851 D	14-12-1995
		DK 416366 T	04-03-1996
		ES 2079408 T	16-01-1996
		JP 3100100 A	25-04-1991
		PT 95225 A,B	25-06-1991
		US 5066415 A	19-11-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intr Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02679

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D3/37 C11D3/12 C11D3/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 283 885 A (HENKEL KGAA) 28. September 1988 (1988-09-28) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 6; Beispiel 5; Tabellen 1,2	1,4,7
P,A	EP 0 849 355 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;CLARIANT GMBH (DE)) 24. Juni 1998 (1998-06-24) Seite 8, Zeile 32 - Zeile 37; Ansprüche 1-6,21,22; Beispiel 9; Tabelle 4 Seite 2, Zeile 46 - Zeile 48	1-14
A	EP 0 416 366 A (HOECHST AG) 13. März 1991 (1991-03-13) in der Anmeldung erwähnt E-G, L Mischungszusammensetzungen aus Seiten 3 und 4 Tabellen 1,2	1-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/08/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Loiselet-Taisne, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intr. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02679

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0283885 A	28-09-1988	DE 3709488 A	06-10-1988
		AT 76095 T	15-05-1992
		DE 3870953 A	17-06-1992
		US 4834902 A	30-05-1989
EP 0849355 A	24-06-1998	DE 19719888 A	25-06-1998
		CN 1186110 A	01-07-1998
		CZ 9704146 A	15-07-1998
		HU 9702513 A	28-06-1999
		JP 10251686 A	22-09-1998
		NO 975974 A	22-06-1998
		PL 323895 A	22-06-1998
EP 0416366 A	13-03-1991	DE 3929896 A	14-03-1991
		AT 130027 T	15-11-1995
		CA 2023240 A	09-03-1991
		DE 59009851 D	14-12-1995
		DK 416366 T	04-03-1996
		ES 2079408 T	16-01-1996
		JP 3100100 A	25-04-1991
		PT 95225 A,B	25-06-1991
		US 5066415 A	19-11-1991

Solid Machine Dishwashing Detergent with Phosphate and Crystalline Lamellar Silicates

This invention relates to a dishwasher detergent in solid form containing a builder combination of conventional phosphates and crystalline layer silicates. Despite its phosphate content, the detergent according to the invention offers improved protection to sensitive tableware, more particularly glasses and decorated tableware, and develops high cleaning performance and, in some cases, further improved cleaning performance compared with conventional phosphate-containing dishwasher detergents.

Now that domestic dishwashing machines are used on a relatively wide scale, it is known that highly alkaline phosphate/metasilicate-based dishwasher detergents, although developing high cleaning performance, show unfavorable behavior in regard to corrosion of decorated tableware, i.e. colored on-glaze and in-glaze decorations applied to china, decorated glasses and gold decorations gradually lose color intensity and brilliance.

The citrate- or phosphate-based low-alkali dishwasher detergents introduced onto the market in recent years also have the above-mentioned effect, although to a lesser extent.

These disadvantages can largely be eliminated by adding relatively large quantities of water-soluble amorphous silicates, more particularly amorphous disilicates. At the same time, however, glasses undergo irreversible damage after only a few dishwashing programs with disilicate-containing detergents, as reflected in clouding and iridescence (iridescent colors).

European patent application **EP-A-0 504 091** (Viking) describes phosphate-free dishwasher detergents which develop high cleaning performance against tea stains. These known detergents contain about 5

to 15% by weight of crystalline layer silicates and, in addition, 10 to 15% by weight of citric acid and also (co)polymeric polycarboxylates. Unfortunately, the overall cleaning performance of these low-alkali dishwasher detergents against problem soils apart from tea is
5 unsatisfactory. Although their performance in removing tea stains is very good, it could still be improved.

The dishwasher detergents described in International patent application **WO-A-94/16047** (Procter & Gamble) show improvements in the protection of silverware through the use of builders, bleaching agents
10 released at a certain time and paraffin oil in quantities of 0.05 to 2.5% by weight. Citrate-containing formulations are clearly preferred. Other suitable builders are aluminosilicates, phosphates and even crystalline layer silicates. Combinations of phosphate and crystalline layer silicates are not mentioned or even suggested, nor is there any reference to advantages
15 arising out of the use of such builder combinations.

Finally, International patent application **WO-A-96/12783** (Henkel) describes phosphate-free or low-phosphate dishwasher detergents based on citrate-containing formulations incorporating crystalline layer silicates which combine improved protection of decoration and glassware with high
20 cleaning performance against tea stains. Unfortunately, the overall cleaning performance is again in need of improvement.

European patent application **EP-A-0 416 366** (Hoechst) describes a dishwasher detergent which contains 30% by weight of sodium tripolyphosphate, 30% by weight of crystalline sodium layer silicate, preferably - as a
25 proton donor - mineral acid and/or polycarboxylic acid and/or hydroxypolycarboxylic acids and/or phosphonic acids and/or acidic salts or esters thereof and which, overall, has a relatively low pH value. This known dishwasher detergent is characterized by its high cleaning performance.

However, detergents containing crystalline layer silicates as a
30 builder raw material are also attended by the disadvantage that lime

deposits can be formed on glass and crockery on account of the slow dissolving rate of the crystalline layer silicate. In addition, the raw material consists of very fine particles and contains large amounts of dust which can lead to production problems both in the manufacture of powders and granules and in the manufacture of dishwasher tablets.

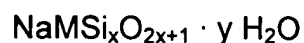
Hitherto, there has been no satisfactory solution to the problem of ensuring decoration- and glass-protecting cleaning in combination with high cleaning performance as demanded by the consumer against such problem soils as tea, milk/milk products, egg/protein products, etc. coupled with safe manufacture free from production problems.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide a dishwasher detergent which would not have the disadvantages mentioned above, i.e. which would not cause any damage to glass, even after repeated use, but at the same time would develop high cleaning performance against tea stains and an excellent overall cleaning performance and which could be produced without any production problems both in the manufacture of powders and granules and in the manufacture of tablets.

It has surprisingly been found that this problem can be solved by phosphate-containing dishwasher detergents providing they contain crystalline layer silicates in a certain compounded form in addition to phosphates.

Accordingly, the present invention relates to a solid dishwasher detergent containing conventional phosphates and other typical ingredients, characterized in that, in addition to the phosphates, the detergent contains as an additional builder a powder-form or granular additive containing a crystalline layer silicate corresponding to general formula (I):

30



(I)

in which M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 22 and preferably 1.9 to 4 and y is a number of 0 to 33, and (co)polymeric polycarboxylic acid as key constituents.

Conventional phosphates suitable for use as builders in dishwasher
5 detergents include in particular alkali metal phosphates and polymeric alkali metal phosphates which may be present in the form of their alkaline, neutral or acidic sodium or potassium salts. Examples of such phosphates are trisodium phosphate, tetrasodium diphosphate, disodium dihydrogen
10 diphosphate, pentasodium tripolyphosphate, so-called sodium hexameta-phosphate, oligomeric trisodium phosphate with degrees of oligomerization of 5 to 1000 and more particularly 5 to 50 and the corresponding potassium salts or mixtures of sodium hexametaphosphate and the corresponding
15 potassium salts or mixtures of sodium and potassium salts. The salts of the tripolyphosphate are particularly preferred. They are used in quantities of more than 30% by weight to 65% by weight and, more particularly, from 35 to 60% by weight, expressed as water-free active substance and based on the formulation as a whole.

Crystalline layer silicates corresponding to formula (I) are marketed by Clariant GmbH (Germany) under the trade name Na-SKS, including for
20 example Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kenyaite) Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, magadiite), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, makatite).

Compositions particularly suitable for the purposes of the invention are those containing crystalline layer silicates corresponding to formula (I)
25 in which x is 2. Of these, Na-SKS-5 ($\forall\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 ($\exists\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ natrosilite), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kanemite), Na-SKS-11 ($9\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) and Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), but especially Na-SKS-6 ($\ast\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), are particularly suitable. An overview of crystalline layer silicates can be found, for example, in the articles
30 published in "Hoechst High Chem Magazin 14/1993", pages 33-38 and

in "Seifen-Öle-Fette-Wachse", Vol. 116, No. 20/1990", pages 805-808.

According to the invention, the crystalline layer silicates corresponding to formula (I) are at least partly introduced into the dishwasher detergents according to the invention through the builder additive used in accordance with the invention. In one preferred embodiment of the invention, the crystalline layer silicates corresponding to formula (I) are introduced into the dishwasher detergents according to the invention solely through the builder additive used in accordance with the invention. The dishwasher detergents advantageously contain the crystalline layer-form silicate corresponding to formula (I) introduced through the builder additive in quantities of 2 to at most 30% by weight, preferably in quantities of 3 to 25% by weight and more preferably in quantities of 4 to 20% by weight.

In the context of the present invention, a (co)polymeric polycarboxylic acid is understood to be a non-neutralized or only partly neutralized homopolymer or copolymer. These include the homopolymers of acrylic or methacrylic acid and copolymers thereof with other ethylenically unsaturated monomers such as, for example, acrolein, dimethyl acrylic acid, ethyl acrylic acid, vinyl acetic acid, allyl acetic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, meth(allylsulfonic acid), vinyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, acrylamidomethyl propane sulfonic acid and monomers containing phosphorus groups such as, for example, vinyl phosphonic acid, allyl phosphoric acid and acrylamidomethyl propane phosphonic acid and salts thereof, and hydroxyethyl (meth)acrylate sulfates, allyl alcohol sulfates and allyl alcohol phosphates. Polymers such as these are described, for example, in German patent applications **DE-A-23 57 036**, **DE-A-44 39 978** and in European patent applications **EP-A-0 075 820** and **EP-A-0 451 508**.

Preferred (co)polymers have an average molecular weight of 1000 to 100,000 g/mole, preferably in the range from 2000 to 75,000 g/mole and more preferably in the range from 2000 to 35,000 g/mole. The degree of

neutralization of the acid groups is advantageously between 0 and 90%, preferably between 10 and 80% and more preferably between 30 and 70%.

Other suitable polymers are, above all, homopolymers of acrylic acid and copolymers of (meth)acrylic acid with maleic acid or maleic anhydride.

5 Other suitable copolymers are derived from terpolymers which can be obtained by polymerization of 10 to 70% by weight of monoethylenically unsaturated dicarboxylic acids containing 4 to 8 carbon atoms or salts thereof, 20 to 85% by weight of monoethylenically unsaturated monocarboxylic acids containing 3 to 10 carbon atoms or salts thereof, 1 to 50% by
10 weight of monounsaturated monomers, which release hydroxyl groups on the polymer chain after saponification, and 0 to 10% by weight of other radical-copolymerizable monomers. For the purposes of the use according to the invention, saponification of the monounsaturated monomers, which release a hydroxyl group on the polymer chain after saponification, is
15 preferably carried out in an acidic medium. Products of the type mentioned above are described in German patent applications **DE-A-43 00 772** and **DE-A-195 16 957** and in **WO-A-94/15978**.

Graft polymers of monosaccharides, oligosaccharides, polysaccharides and modified polysaccharides, as described in German patent
20 applications **DE-A-40 03 172** and **DE-A-44 15 623**, are also suitable, as are the graft polymers with proteins of animal or vegetable origin disclosed in the European patent application, more particularly with modified proteins.

From the group of graft copolymers, copolymers of sugar and other polyhydroxy compounds and a monomer mixture with the following
25 composition are preferably used: 45 to 96% by weight of monoethylenically unsaturated C₃₋₁₀ monocarboxylic acid or mixtures of C₃₋₁₀ monocarboxylic acids and/or salts thereof with monovalent cations, 4 to 55% by weight of monomers containing monoethylenically unsaturated monosulfonic acid groups, monoethylenically unsaturated sulfuric acid esters, vinyl
30 phosphonic acid and/or the salts of these acids with polyvalent cations and

0 to 30% by weight of water-soluble monoethylenically unsaturated compounds modified with 2 to 50 moles of alkylene oxide per mole of monoethylenically unsaturated compound. Such compounds are described in **DE-A-42 21 381** and in **DE-A-43 43 993**.

5 Other suitable polymers are polyaspartic acids and derivatives thereof in non-neutralized or only partly neutralized form. The polyaspartic acids normally accumulate in the form of their alkali metal or ammonium salts. The non-neutralized or only partly neutralized products may be obtained therefrom by adding appropriate quantities of organic or inorganic
10 acids and optionally removing the salts formed.

 Products of the type in question may also be obtained by the thermal reaction of maleic acid and ammonia or by the condensation of aspartic acid and subsequent hydrolysis of the polysuccinimide formed. The production of products such as these is described, for example, in **DE-A-36**
15 **26 672**, **DE-A-43 07 114**, **DE-A-44 27 287**, **EP-A-0 612 784**, **EP-A-0 644 257** and **WO-A-92/14753**.

 Graft polymers of acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid and other ethylenically unsaturated monomers with the salts of polyaspartic acid normally accumulating in the above-described hydrolysis of the
20 polysuccinimide are also particularly suitable. In their case, there is no need for the otherwise necessary addition of acid for the production of the only partly neutralized form of polyaspartic acid. The quantity of polyaspartate is normally selected so that the degree of neutralization of all the carboxyl groups incorporated in the polymer does not exceed 80%,
25 preferably 60%. Products of the type mentioned are described in detail in International patent application **WO-A-94/01486**.

 The quantities in which the non-neutralized or only partly neutralized (co)polymeric polycarboxylates are present in the compositions according to the invention are determined by the content of builder additives used in
30 accordance with the invention and by their content of these polymers.

The builder additive used in accordance with the invention contains the crystalline layer silicate corresponding to formula (I) and the (co)polymeric polycarboxylic acid in a ratio by weight of preferably (40 to 1):1 and more preferably (20 to 2):1, ratios of 7:1 to about 3:1, based on the water-free active substances, being particularly advantageous. The water content of the builder additives used in accordance with the invention is preferably between 4 and 20% by weight, the upper appropriate limit to the water content being made dependent on the fact that the builder additive should still be stable and free-flowing and should not form any lumps, even after storage at elevated temperatures of, for example, 40°C. It has been found that the lower limit to the water content influences the dissolving behavior of the builder additive. Accordingly, in the interests of a higher dissolving rate of the builder additive, additives containing 5 to 15% by weight of water are preferred, those containing 7 to 12% by weight of water being particularly preferred. The water content is determined over a period of 4 hours at a temperature of 140°C.

The builder additives used in accordance with the invention may be produced simply by contacting the crystalline layer silicate corresponding to formula (I) with an aqueous solution, preferably a concentrated aqueous solution, of the (co)polymeric polycarboxylic acid, optionally followed by drying to the requisite water content. Conventional mixers and granulators, such as the Lödige plowshare mixer or a Schugi mixer or an Eirich mixer or a Lödige CB 30 Recycler and other machines known to the expert, which above all enable a liquid to be sprayed onto a solid, are as suitable as fluidized bed mixers/granulators. The polymer solution acts as an agglomeration aid. It is assumed that, in the reaction of the crystalline layer silicate corresponding to formula (I) with the acidic polymer, particularly where the polymer solution used has a pH value below 4, the sodium ions of the silicate are partly replaced by protons. However, the silicate skeleton with its layer structure and the majority of the sodium ions remain

unchanged. The effect of this is that the builder additives used in accordance with the invention have only a slightly reduced starting alkalinity, but a far lower residual alkalinity than the pure crystalline layer silicate corresponding to formula (I). The residual alkalinity may be
5 adjusted through the polymer acid content of the additives. Accordingly, the builder additive may be used as a buffer in the dishwasher detergents.

The builder additives may contain large quantities of (co)polymeric polycarboxylic acid, preferably quantities of 2 to 40% by weight, more preferably quantities of 5 to 30% by weight and most preferably quantities
10 of 10 to 25% by weight. The content of crystalline layer silicates of formula (I) in the builder additives is preferably between 50 and 90% by weight, more preferably between 60 and 90% by weight and most preferably between 65 and 85% by weight. The additives preferably have a calcium binding capacity above 185 mg CaCO_3/g . The pH value of a 0.1% by
15 weight aqueous solution at 20°C is preferably above 10, but below 12. The bulk density of the additives used in accordance with the invention varies according to the method used for their production and is normally above 400 to about 700 g/l. Whereas pure crystalline layer silicate corresponding to formula (I), such as SKS 6®, normally accumulates in very fine-particle
20 form and also contains large amounts of dust, the builder additive used in accordance with the invention is a relatively coarse-particle powder or an agglomerate or granules which are finer when produced in a fluidized bed and coarser when produced, for example, in a high-speed mixer. Relatively coarse-particle additives have a mean particle size (d_{50}) of, for
25 example, about 450 to 900 μm whereas relatively fine-particle additives have a mean particle size (d_{50}) of about 280 to 330 μm . Even in the fine-particle additives, however, the percentage of dust is far lower than in the commercially available pure crystalline layer silicates corresponding to formula (I), more particularly SKS 6®.

30 The content of these builder additives in the dishwasher detergents

according to the invention is variable within wide limits and depends both upon the content of crystalline layer silicates (I) in the dishwasher detergent formulation and upon the content of this crystalline layer silicate in the selected builder additive. Normal contents of these builder additives in the
5 phosphate-containing dishwasher detergents are between about 2 and 40% by weight, contents of 5 to 35% by weight being preferred and contents of up to 30% by weight being particularly preferred.

Besides the ingredients used in accordance with the invention, the dishwasher detergents according to the invention, which may be present as
10 granules, powders or tablets or other solid shaped bodies, may in principle contain any known ingredients typically present in dishwasher detergents. More particularly, the detergents according to the invention may contain other builders, surfactants, bleaching agents based on organic and/or more particularly inorganic peroxygen compounds, bleach activators, enzymes,
15 sequestering agents, electrolytes, pH regulators and/or other auxiliaries such as, for example, silver corrosion inhibitors, foam regulators and dyes and perfumes. Tablets or other shaped bodies may also contain conventional disintegrators in the usual quantities.

In addition to the phosphates and the builder additives, the
20 dishwasher detergents according to the invention may also contain one or more other builders from the group of carbonates, hydrogen carbonates, amorphous silicates, crystalline layer-form silicates, which have not been introduced via the additive, and polybasic carboxylic acids or salts thereof, more particularly citric acid or citrate. In one preferred embodiment of the
25 invention, however, the detergents do not contain any crystalline silicates of formula (I) which have not been introduced into the formulation through the builder additive. The detergents may also contain other (co)polymeric polycarboxylates of the usual type which are also soluble in water and which may serve as co-builders, particularly under hard water conditions. Other
30 (co)polymeric polycarboxylates which may be used in accordance with the

invention are, for example, polyacrylic acids and copolymers of maleic anhydride and acrylic acid and the sodium salts of these polymeric acids. Commercially available products are, for example, Sokalan® CP 5, CP 10 and PA 30 (BASF). Other commercially available and suitable polymers are, for example, POC QUAL AS 2507® (Degussa), Norasols®, such as Norasol LMW 45N®, Norasol SP 02N® and Norasol 470 N® (Rohm & Haas) or Alcosperse 175 N® (Alco). Polymers of native origin suitable as co-builders include, for example, oxidized starch, as known for example from International patent application **WO 94/05762**, as polyamino acids, such as polyglutamic acid and polyaspartic acid. Other possible builder components are naturally occurring hydroxycarboxylic acids such as, for example, monohydroxy and dihydroxy succinic acid, α -hydroxypropionic acid and gluconic acid. Preferred organic builder components include the salts of citric acid, more particularly sodium citrate. The sodium citrate may be used as anhydrous trisodium citrate, but is preferably used in the form of trisodium citrate dihydrate. Trisodium citrate dihydrate may be used in the form of a fine or coarse crystalline powder. The acids corresponding to the co-builder salts mentioned may also be present, depending upon the pH value ultimately established in the detergents according to the invention. In a preferred embodiment, the dishwasher detergents according to the invention contain no more than 2% by weight of these additional (co)polymeric polycarboxylates which are not introduced via the builder additive. In one particular embodiment, the detergents are even free from these additional (co)polymeric polycarboxylates which have not been introduced via the builder additive.

Carbonates and hydrogen carbonates are among the alkalinity sources typically used. The detergents according to the invention may contain their sodium and/or potassium salts, for example in a quantity of 10 to 40% by weight and preferably 15 to 30% by weight, based on the detergent as a whole.

In view of the above-mentioned possible adverse effects of amorphous silicates and, above all, amorphous sodium silicates with a ratio by weight of Na_2O to SiO_2 of 1:1.8 to 1:3.3 and more particularly up to 1:2.5, these alkalinity sources are preferably present in the dishwasher
5 detergents in quantities of less than 4% by weight and, more particularly, less than 2% by weight. Particularly preferred detergents are advantageously free from amorphous silicates and also from metasilicates.

Peroxygen compounds suitable for use in detergents according to the invention include, in particular, organic per acids or peracidic salts of
10 organic acids, such as phthalimidopercaproic acid, perbenzoic acid or salts of diperdodecanedioic acid, hydrogen peroxide and inorganic salts which release hydrogen peroxide under the washing/cleaning conditions, including perborates, percarbonates and/or persilicates. Hydrogen peroxide may also be produced by an enzymatic system, i.e. an oxidase
15 and its substrate. If solid peroxygen compounds are to be used, they may be used in the form of powders or granules which may also be coated in known manner. A particularly preferred embodiment is characterized by the use of alkali metal percarbonate, alkali metal perborate monohydrate, alkali metal perborate tetrahydrate or hydrogen peroxide in the form of
20 aqueous solutions containing 3% by weight to 10% by weight of hydrogen peroxide. If a detergent according to the invention contains peroxygen compounds, they are present in quantities of preferably up to 50% by weight and more preferably from 5% by weight to 30% by weight. The addition of small quantities of known bleach stabilizers, for example
25 phosphonates, borates or metaborates and metasilicates, and magnesium salts, such as magnesium sulfate, can be useful.

However, other typical oxygen bleaching agents are the organic per acids. Preferred organic per acids include above all the highly effective phthalimidoperoxycaproic acid, although any other known per acids may be
30 used in principle.

Compounds which form aliphatic peroxocarboxylic acids containing preferably 1 to 10 carbon atoms and more preferably 2 to 4 carbon atoms and/or optionally substituted perbenzoic acid under perhydrolysis conditions may be used as bleach activators. Substances bearing O- and/or N-acyl groups with the number of carbon atoms mentioned and/or optionally substituted benzoyl groups are suitable. Preferred bleach activators are polyacylated alkylenediamines, more particularly tetraacetyl ethylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, more particularly 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated glycolurils, more particularly tetraacetyl glycoluril (TAGU), N-acylimides, more particularly N-nonanoyl succinimide (NOSI), acylated phenol sulfonates, more particularly n-nonanoyl- or isononanoyl-oxybenzenesulfonate (n- or iso-NOBS), carboxylic anhydrides, more particularly phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols, more particularly triacetin, ethylene glycol diacetate, 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran and the enol esters known from German patent applications **DE 196 16 693** and **DE 196 16 767**, acetylated sorbitol and mannitol and the mixtures thereof (SORMAN) described in European patent application **EP 0 525 239**, acylated sugar derivatives, more particularly pentaacetyl glucose (PAG), pentaacetyl fructose, tetraacetyl xylose and octaacetyl lactose, and acetylated, optionally N-alkylated glucamine and gluconolactone, and/or N-acylated lactams, for example N-benzoyl caprolactam, which are known from International patent applications **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** and **WO 95/17498**. The substituted hydrophilic acyl acetals known from German patent application **DE 196 16 769** and the acyl lactams described in German patent application **DE 196 16 770** and in International patent application **WO 95/14075** are also preferably used. The combinations of conventional bleach activators known from German patent application **DE 44 43 177** may also be used. Bleach activators such as these are present in the usual quantities, preferably in quantities of 1%

by weight to 10% by weight and more preferably in quantities of 2% by weight to 8% by weight, based on the detergent as a whole.

In addition to or instead of the conventional bleach activators mentioned above, the sulfonylureas known from European patents **EP 0 446 982** and **EP 0 453 003** and/or bleach-boosting transition metal salts or transition metal complexes may also be present as so-called bleach catalysts. Suitable transition metal compounds include, in particular, the manganese-, iron-, cobalt-, ruthenium- or molybdenum-salen complexes known from German patent application **DE 195 29 905** and the N-analog compounds thereof known from German patent application **DE 196 20 267**, the manganese-, iron-, cobalt-, ruthenium- or molybdenum-carbonyl complexes known from German patent application **DE 195 36 082**, the manganese, iron, cobalt, ruthenium, molybdenum, titanium, vanadium and copper complexes with nitrogen-containing tripod ligands described in German patent application **DE 196 05 688**, the cobalt-, iron-, copper- and ruthenium-ammine complexes known from German patent application **DE 196 20 411**, the manganese, copper and cobalt complexes described in German patent application **DE 44 16 438**, the cobalt complexes described in European patent application **EP 0 272 030**, the manganese complexes known from European patent application **EP 0 693 550**, the manganese, iron, cobalt and copper complexes known from European patent **EP 0 392 592**, the cobalt complexes known from International patent applications **WO 96/23859**, **WO 96/23860** and **96/23861** and/or the manganese complexes described in European patent **EP 0 443 651** or in European patent applications **EP 0 458 397**, **EP 0 458 398**, **EP 0 549 271**, **EP 0 549 272**, **EP 0 544 490** and **EP 0 544 519**. Combinations of bleach activators and transition metal bleach catalysts are known, for example, from German patent application **DE 196 13 103** and from international patent application **WO 95/27775**. Bleach-boosting transition metal complexes, more particularly with the central atoms Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti and/or Ru, are

used in typical quantities, preferably in a quantity of up to 1% by weight, more preferably in a quantity of 0.0025% by weight to 0.25% by weight and most preferably in a quantity of 0.01% by weight to 0.1% by weight, based on the detergent as a whole. A bleach-boosting combination prepared by
5 thoroughly mixing a water-soluble salt of a divalent transition metal selected from cobalt, iron, copper and ruthenium and mixtures thereof, a water-soluble ammonium salt and optionally a peroxygen-based oxidizing agent and also inert carrier materials is described, for example, in earlier German patent application **P 197 09 284.5**.

10 Although, in principle, chlorine-containing bleaching agents may be present in the detergents according to the invention and the invention also encompasses chlorine-containing formulations, chlorine-free bleaching agents only are preferably used.

Dishwasher detergents according to the invention may contain
15 corrosion inhibitors as an ingredient for protecting the tableware or the machine itself, silver protectors being particularly important for dishwashing machines. Known corrosion inhibitors, for example those described in **DE 43 25 922**, **DE 41 28 672** and **DE 43 38 724**, may be used. Above all, silver protectors selected from the group of triazoles, benzotriazoles,
20 bisbenzotriazoles, aminotriazoles, alkylaminotriazoles and the transition metal salts or complexes may generally be used. Benzotriazole and/or alkylaminotriazole is/are particularly preferred. In addition, dishwashing formulations often contain corrosion inhibitors containing active chlorine which are capable of distinctly reducing the corrosion of silver surfaces.
25 According to the above documents, chlorine-free dishwashing detergents contain in particular oxygen- and nitrogen-containing organic redox-active compounds, such as dihydric and trihydric phenols, for example hydroquinone, pyrocatechol, hydroxyhydroquinone, gallic acid, phloroglucinol, pyrogallol and derivatives of these compounds. Salt-like
30 and complex-like inorganic compounds, such as salts of the metals Mn, Ti,

Zr, Hf, V, Co and Ce are also frequently used. Of these, the transition metal salts selected from the group of manganese and/or cobalt salts and/or complexes are preferred, cobalt(ammine) complexes, cobalt(acetate) complexes, cobalt(carbonyl) complexes, chlorides of cobalt or manganese and manganese sulfate being particularly preferred. Zinc compounds may also be used to prevent corrosion of tableware. These silver protectors may normally be present in quantities of up to about 5% by weight.

Enzymes suitable for use in the detergents are enzymes from the class of proteases, lipases, cutinases, amylases, pullunases, oxidases and peroxidases, glucanases and mixtures thereof, for example, such as BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Alcalase®, Esperase®, Savinase®, Durazym® and/or Purafect® OxP; amylases, such as Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® and/or Purafect® OxAm; lipases, such as Lipolase®, Lipomax®, Lumafast® and/or Lipozym®. Enzymes obtained from fungi or bacteria, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus Licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* and *Pseudomonas cepacia* are particularly suitable. These enzymes optionally used as an additional ingredient may be adsorbed onto supports and/or encapsulated in membrane materials to protect them against premature inactivation, as described for example in European patent **EP 0 564 476** and in International patent application **WO 94/23005**. They are present in the dishwasher detergents according to the invention in quantities of preferably up to 10% by weight and more preferably from 0.05% by weight to 5% by weight, enzymes stabilized against oxidative degradation, as known for example from International patent applications **WO 94/02597**, **WO 94/02618**, **WO 94/18314**, **WO 94/23053** or **WO 95/07350**, being particularly preferred. The proteases preferably used in detergents according to the invention include the enzymes known from International

patent applications **WO 91/02792**, **WO 92/21760** and **WO 95/23221**.

Surfactants, more particularly low-foaming nonionic surfactants, optionally in admixture with anionic and/or zwitterionic surfactants, may also be added as optional ingredients to the detergents according to the invention. Such surfactants promote the removal of fatty soils, serve as wetting agents and optionally act as granulation aids in the production of the detergents. They may be used in quantities of up to 10% by weight, preferably up to 5% by weight and more preferably in the range from 0.5% by weight to 3% by weight. Extremely low-foaming compounds are normally used, especially in detergents intended for use in dishwashing machines. Preferred compounds of this type are C₁₂₋₁₈ alkyl polyethylene glycol polypropylene glycol ethers containing up to 8 moles ethylene oxide and 8 moles propylene oxide units in the molecule. However, other known low-foaming nonionic surfactants may also be used, including for example C₁₂₋₁₈ alkyl polyethylene glycol polybutylene glycol ethers containing up to 8 moles ethylene oxide units and 8 moles butylene oxide units in the molecule, end-capped alkyl polyalkylene glycol mixed ethers and the foaming, but ecologically attractive C₈₋₁₄ alkyl polyglucosides with a degree of polymerization of about 1 to 4 (for example APG® 225 and APG® 500 of Henkel KGaA) and/or C₁₂₋₁₄ alkyl polyethylene glycols containing 3 to 8 ethylene oxide units in the molecule. Surfactants from the glucamide family such as, for example, alkyl-N-methyl glucamides in which the alkyl moiety preferably emanates from a C₆₋₁₄ fatty alcohol, are also suitable. It is of advantage in some cases to use the described surfactants in the form of mixtures, for example alkyl polyglycoside in admixture with fatty alcohol alkoxylates or glucamide in admixture with alkyl polyglycosides. The hydroxyl-containing alkoxylated alcohols described in **EP-A-0 300 305** are also particularly preferred. It has been found that these hydroxy mixed ether surfactants have an excellent clear rinse effect. This applies in particular to mixtures with other nonionic surfactants, such as fatty alcohol

alkoxylates, for example Dehypon LS 54®, in admixture with Dehydol LS 4®, to mixtures of hydroxy mixed ethers and APG® and to mixtures of fatty alcohol ethoxylates, hydroxy mixed ethers and alkyl polyglycoside. Besides the clear-rinse effect, these surfactant mixtures also contribute
5 towards significantly reducing stress cracking in plastics.

Suitable anionic surfactants are, in particular, soaps and those which contain sulfate or sulfonate groups with - preferably - alkali metal ions as cations. Preferred soaps are the alkali metal salts of saturated and unsaturated C₁₂₋₁₈ fatty acids. Fatty acids such as these may also be used
10 without complete neutralization. Suitable surfactants of the sulfate type include the salts of sulfuric acid semiesters of C₁₂₋₁₈ fatty alcohols and the sulfation products of the above-mentioned nonionic surfactants with a low degree of ethoxylation. Suitable surfactants of the sulfonate type include linear alkyl benzenesulfonates containing 9 to 14 carbon atoms in the alkyl
15 moiety, alkane sulfates containing 12 to 18 carbon atoms and olefin sulfonates containing 12 to 18 carbon atoms, which are formed in the reaction of corresponding monoolefins with sulfur trioxide, and α -sulfofatty acid esters which are formed in the sulfonation of fatty acid methyl or ethyl esters.

20 If the detergents foam too vigorously in use, for example where anionic surfactants are present, up to 6% by weight and preferably from about 0.5% by weight to 4% by weight of a foam-suppressing compound, preferably from the group of silicone oils, mixtures of silicone oil and hydrophobicized silica, paraffins, paraffin/alcohol combinations, hydropho-
25 bicized silica, bis-fatty acid amides and other known commercially available defoamers, may be added to them. Other optional ingredients in the detergents according to the invention are, for example, perfume oils.

The dishwasher detergents according to the invention are present in solid form. They may be made up as powders or granules or even as
30 shaped bodies, more particularly tablets. They may be conventionally

produced, for example by mixing, granulation, compacting, such as roller compacting, tableting and/or by spray drying. In some cases, the ingredients may even be used in precompounded form for the production of the dishwasher detergents according to the invention.

5 The tablets may be single-phase or multiphase, single-color or multicolored tablets and, more particularly, may consist of one layer or of several layers, more particularly two layers - a form in which tablets are already commercially available. In multilayer tablets, the builder additive may be present either in one layer only or may be distributed over several
10 layers or all the layers.

To produce detergents according to the invention in the form of tablets, all the ingredients - optionally for each layer - may be mixed together in a mixer and the resulting mixture tableted in conventional tablet presses, for example eccentric presses or rotary presses, under pressures
15 of about 50 to 100 kN and preferably under pressures of 60 to 70 kN. In the case of multilayer tablets in particular, it can be of advantage if at least one layer is compressed in advance, preferably under pressures of 5 to 20 kN and more particularly 10 to 15 kN. Fracture-resistant tablets which still dissolve sufficiently quickly under in-use conditions are readily obtained in
20 this way; they have fracture and flexural strengths of normally 100 to 200 N and preferably above 150 N. A tablet produced in this way preferably has a weight of 15 g to 40 g and, more particularly, 20 g to 30 g. The tablets may be of any shape, including round, oval or angular and variations thereof. Corners and edges are advantageously rounded off. Round
25 tablets preferably have a diameter of 30 mm to 40 mm. The size of rectangular or square tablets in particular, which are mainly introduced from dispensing compartments, for example of dishwashers, is dependent on the geometry and the size of the dispensing compartment. For example, preferred embodiments have a base area of (20 to 30 mm) x (34 to 40 mm)
30 and, more particularly, 26 x 36 mm or 24 x 38 mm.

Dishwasher detergents according to the invention in the form of dust-free, storage-stable and free-flowing powders and/or granules with high bulk densities of 750 to 1200 g/l can be produced by mixing the builder components with at least part of the liquid components in a first
5 stage in which the bulk density of the resulting premix is also increased and then combining the other components of the dishwasher detergent with the premix thus obtained, if desired after drying.

The detergents according to the invention are added by hand or, as indicated above, by suitable dispensers. The concentrations in which they
10 are used in the main wash cycle, whether or not a prerinse cycle has taken place, are preferably from about 2 to 8 g/l and more preferably from 2 to 5 g/l.

The dishwashing program is generally augmented and terminated by a few rinse cycles with clear water after the main wash cycle and a final
15 rinse cycle with a conventional rinse aid. After drying, completely clean and hygienically satisfactory tableware free from tea and other stains is obtained. Even after numerous wash cycles, the advantages afforded by using the detergents according to the invention, such as improved glass protection and decoration protection, are clearly in evidence.

20 However, the dishwasher detergents according to the invention not only develop very high cleaning performance against tea stains, they also produce significant improvements in the removal of protein-containing soils and soils produced by milk products in relation to dishwasher detergents of comparable composition which also contain phosphate and crystalline layer
25 silicates corresponding to formula (I), but - in the case of the latter - in powder form and not in the form of the builder additive used in accordance with the invention. In contrast to formulations containing fine-particle crystalline layer silicate, the production of the powders, granules or tablets according to the invention is problem-free.

ExamplesExample 1

25-gram tablets with the compositions shown in Table 1 below were produced, TE1 being the tablet according to the invention and TV1 the
 5 direct comparison product.

Table 1. Compositions of TE1 and TV1 (in % by weight)

		TE1	TV1
10	Tripolyphosphate (as water-free active substance)	51.0	51.0
	Amorphous sodium disilicate (as water-free active substance)	---	4.5
15	Sodium salt of the copolymer of acrylic acid and maleic anhydride (Sokalan CP5®)	---	2.1
20	Builder additive consisting of 71% by weight SKS 6® 20% by weight terpolymer 9% by weight water	6.0	---
25	Sodium carbonate	17.0	16.5
	Sodium perborate monohydrate	9.0	9.0
	Bleach activator TAED	2.1	2.1
30	Phosphonate	0.9	0.8
	Dehypon LS 54®	1.5	1.5
	Dehypon LT 104®	0.5	0.5
35	Enzyme	3.8	3.7
	Perfume, dye, tableting aid, silver protector and water	Balance	Balance

40 Dehypon LS 54® and Dehypon LT 104® are two low-foaming fatty

alcohol alkoxylates produced by Henkel KGaA.

The terpolymer present in the builder additive had been produced from 80% by weight acrylic acid and maleic acid in a ratio by weight of 7:3 and 20% by weight vinyl acetate in accordance with the disclosure of **WO-A-94/15978** and then saponified in an acidic medium. The terpolymer was acquired commercially from Stockhausen.

The effect of Tablets TE1 and TV1 on sensitive tableware after 100 and 150 dishwashing cycles (clouding (T) and iridescence (I) in three lime soda glasses, three potash crystal glasses and three lead crystal glasses) was tested in Miele G 570 and G 575 dishwashers - which had been modified for continuous operation (year of manufacture: 1993) - under the following conditions: universal program 65°C, one dishwasher tablet, 50 g of a soil mixture of fats, protein, starch, milk, coloring agents and preservative, 5.0 liters water with a hardness of 0 to 1°d in the main wash cycle. Scoring was carried out visually by personnel trained in the inspection of tableware for damage. The scores shown in Tables 2a and 2b were awarded, the worst-looking glass in its category being scored. The scores awarded had the following meanings:

- 0 : no change
- 1 : slight changes, still acceptable
- 2 : moderate changes, still acceptable
- 3 : significant changes, no longer acceptable
- 4 : very serious changes, no longer acceptable.

25

Table 2a. Results for TE1 and TV1 after 100 wash cycles

Material	TE1		TV1	
Lime sodaglass	T 1-2	I 0	T 2-3	I 0
Potash crystal glass	T 1	I 0	T 3	I 2
Lead crystal glass	T 0	I 0	T 0	I 3

Table 2b. Results for TE1 and TV1 after 150 wash cycles

Material		TE1		TV1	
	Lime sodaglass	T 1-2	10	T 2	10
5	Potash crystal glass	T 1	10	T 3-4	11
	Lead crystals glass	T 0	10	T 0	13

The advantages of tablet TE1 according to the invention over comparison tablet TV1 are very clear from Tables 2a and 2b.

10

Example 2

Powders with the compositions shown in Table 3 were produced in the usual way, PE1 to PE3 being the powders according to the invention and PV1 the comparison powder. The powders were tested for their preserving effect and for bloom. The effects of powders PE1 to PE3 and PV1 on sensitive tableware were tested as in Example 1 in a dose of 25 g to 5 liters of water after 100 wash cycles (PE1 to PE3 and PV1) and after 300 wash cycles (only PE1 and PE2 compared with PV1 after 100 wash cycles). The results are set out in Tables 4a and 4b.

20

Table 3. Compositions of PE1 to PE3 and PV1 (in % by weight)

	PV1	PE1	PE2	PE3
Premix of:	72.53	71.9	72.8	---
25 Makrophos® (tripolyphosphate) (75.83% by weight)				
sodium carbonate (21.41% by weight)				
Dehypon LS 54® (2.07% weight)				
30 Dehypon LT 104® (0.69% by weight)				
Makrophos®	---	---	---	51.8

	Dehypon LS 54®	---	---	---	1.5
	Dehypon LT 104®				0.5
5	Amorphous sodium disilicate (as water-free active substance)	4.0	---	---	---
10	Builder additive consisting of 71% by weight SKS 6® 20% by weight of terpolymer 9% by weight of water	---	5.63	11.5	28.2
15	Sodium perborate monohydrate (compactate) with soda in a ratio of 9:1)	10.0	10.0	10.0	10.0
	Bleach activator TAED	2.1	2.1	2.1	2.1
	Enzymes	3.4	3.4	34.	3.4
20	Sodium carbonate	5.75	5.75	---	1.8
25	Perfume, dye, silver protector, water	Balance	Balance	Balance (no silver protector)	Balance

Table 4a. Results for PE1 to PE3 and PV1 after 100 wash cycles

Material	PV1		PE1		PE2		PE3	
Lime sodaglass	T 3	I 0	T 0	I 0	T 3	I 0	T 3	I 0
30 Potash crystal glass	T 3	I 0	T 0	I 0	T 1	I 0	T 3	I 0
Lead crystal glass	No change		No change		No change		No change	

Table 4b. Results for PE1 to PE2 after 300 wash cycles. (PV1 for
comparison after 100 wash cycles)

Material	PV1		PE1		PE2	
Lime soda glass	T 3	I 0	T 1	I 0	T 1	I 0
Potash crystal glass	T 3	I 0	T 1	I 0	T 1	I 0
Lead crystal glass	No change		No change		No change	

The advantages of formulations PE1 and PE2 according to the invention over PV1 are clearly apparent from Tables 4a and 4b. Even with a high content of the builder additive of 28.2% by weight in PE3, corresponding to an active substance content of crystalline layer disilicate of 20% by weight, the results obtained are similar to those obtained with PV1 containing 4% by weight amorphous sodium disilicate. As Table 5 shows, however, PE3 also has clear advantages over PV1 when the loss of color on decorated glass plates was evaluated. To this end, red-decorated glass plates (Arcopol "bande rouge") were tested under the same conditions in addition to the glasses mentioned above. The loss of color FV was determined after 50 and 150 wash cycles. The scores awarded had the same meanings as explained above.

Table 5. Loss of color from decorated glass plates

Wash cycles	PV1	PE1	PE2	PE3
50	FV 2	FV 2	FV 2	FV 0
150	FV 4	FV 4	FV 4	FV 1

Example 3

The cleaning performance of a detergent PE4 according to the invention was tested against a comparison detergent PV2 which contained SKS6® in powder form and not - according to the invention - as a builder additive (see also Table 6). The results are set out in Table 7.

Table 6. Compositions of PE4 and PV2 (in % by weight)

	PE4	PV2
Tripolyphosphate (Thermophos® 1018)	40.0	40.0
SKS 6®	---	20.0
Builder additive (as above)	15.5	---

	Sodium carbonate	27.5	15.0
	Sodium perborate	10.0	10.0
5	TAED	2.0	2.0
	Genapol 2909D® (nonionic surfactant)	2.0	2.0
	Protease	2.0	2.0
10	Amylase	1.0	1.0

Genapol is a low-foaming fatty alcohol alkoxyate produced by Clariant.

15 Table 7. Cleaning performance of PE4 by comparison with PV2 (in %)

	Soil type	PE4	PV2
	Oat flakes	88.0	80.0
	Egg	100	98.5
	Minced meat, intensive	100	100
20	Spinach	100	100
	Tea	100	100
	Milk	81.0	67.0

25 The comparison formulation PV2 had distinct advantages over phosphate-free formulations, particularly against minced meat, spinach and tea. The formulation according to the invention improved this performance, i.e. was effective against egg and protein-containing soils and, quite clearly, against milk and soils of milk products and oatflakes.

CLAIMS

1. A solid dishwasher detergent containing conventional phosphates and other typical ingredients, characterized in that a powder-form or granular additive containing a crystalline layer silicate corresponding to
5 general formula (I):



10 in which M is sodium or hydrogen, x is a number of 1.9 to 22 and Y is a number of 0 to 33, and (co)polymeric polycarboxylic acid as key constituents is present as another builder in addition to the phosphates.

2. A detergent as claimed in claim 1, characterized in that it contains the crystalline layer silicate corresponding to formula (I) introduced through the builder additive in quantities of 2 to at most 30% by weight, preferably
15 in quantities of 3 to 25% by weight and more preferably in quantities of 4 to 20% by weight.

3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, characterized in that it contains phosphates, more particularly salts of the tripolyphosphate, in quantities, expressed as water-free active substance and based on the
20 formulation as a whole, of more than 30% by weight to 65% by weight and more particularly in the range from 35 to 60% by weight.

4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that it contains one or more other builders from the group of carbonates, hydrogen carbonates, amorphous silicates, crystalline layer silicates which
25 have not been introduced through the additive, polybasic carboxylic acids and salts thereof.

5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that it contains amorphous silicates, more particularly amorphous sodium silicates with a ratio by weight of Na_2O to SiO_2 of 1:1.8 to 1:3.3 in quantities of
30 less than 4% by weight and preferably in quantities of less than 2% by

weight, detergents free from amorphous silicates being particularly preferred.

6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it is present in the form of shaped bodies, more particularly in the form of
5 tablets.

7. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that it is present in the form of a powder or granules.

8. A detergent as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that it contains the builder additive in quantities of 2 to 40% by weight, preferably in quantities of 5 to 35% by weight and more preferably in
10 quantities of up to 30% by weight.

9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that it contains a builder additive which contains 50 to 90% by weight, preferably 60 to 90% by weight and more preferably 65 to 85% by weight of
15 crystalline layer silicate corresponding to formula (I), 2 to 40% by weight, preferably 5 to 30% by weight and more preferably 10 to 25% by weight of polymeric polycarboxylic acid and 4 to 20% by weight, preferably 5 to 15% by weight and more preferably 7 to 12% by weight water.

10. A detergent as claimed in claim 9, characterized in that the (co)poly-
20 meric polycarboxylic acid in the builder additive has a molecular weight of 1,000 to 100,000 g/mole, preferably 2,000 to 75,000 g/mole and more preferably 2,000 to 35,000 g/mole, the degree of neutralization of the acid groups being from 0 to 90%, preferably from 10 to 80% and more preferably from 30 to 70%.

25 11. A detergent as claimed in any of claims 1 to 10, characterized in that it contains oxygen bleaching agents and/or chlorine bleaching agents and optionally bleach activators and/or bleach catalysts.

12. A detergent as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in that it contains surfactants, advantageously low-foaming nonionic surfactants.

30 13. A detergent as claimed in claim 12, characterized in that it contains

- C₁₂₋₁₈ alkyl polyethylene glycol polypropylene glycol ethers containing up to 8 moles ethylene oxide units and 8 moles propylene oxide units in the molecule, C₁₂₋₁₈ alkyl polyethylene glycol polybutylene glycol ethers containing up to 8 moles ethylene oxide units and 8 moles butylene oxide units
- 5 in the molecule, end-capped alkyl polyalkylene glycol mixed ethers, C₈₋₁₄ alkyl polyglucosides with a degree of polymerization of about 1 to 4, C₁₂₋₁₄ alkyl polyethylene glycols containing 3 to 8 ethylene oxide units in the molecule, glucamides and/or hydroxy mixed ethers as nonionic surfactants.
14. A detergent as claimed in claim 12 or 13, characterized in that it
- 10 contains mixtures of fatty alcohol alkoxylates and hydroxy mixed ethers or mixtures of alkyl polyglycoside and hydroxy mixed ethers or mixtures of fatty alcohol ethoxylates, hydroxy mixed ethers and alkyl polyglycoside.